

**FORMED CARBON ARTICLE AND PRODUCTION THEREOF**

**Patent number:** JP62260709  
**Publication date:** 1987-11-13  
**Inventor:** TAKANO SHIGERU; others: 01  
**Applicant:** KAWASAKI STEEL CORP  
**Classification:**  
- **international:** C01B31/02; C04B35/52; H01M8/02  
- **european:**  
**Application number:** JP19860105152 19860507  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP62260709**

**PURPOSE:**To impart excellent gas-barrierness, electrical conductivity and mechanical strength to a formed carbon article, by using a graphitized material having particle size smaller than a specific level and produced by graphitizing small meso-carbon spheres and bonding formed article containing said material as an aggregate with a specific amount of a thermosetting resin.

**CONSTITUTION:**A graphitized material produced by graphitizing small mesocarbon spheres and having particle diameter of  $\leq 50\mu$  is compounded and kneaded with a thermosetting resin at a ratio to give a thermosetting resin content of 10-30wt%. The kneaded mixture is hot-pressed at 130-200 deg.C and 50-200kg/cm<sup>2</sup> pressure, maintained in the state for 5-30min and cooled to room temperature to obtain a formed carbon article. The thickness of the formed article is 0.1-5mm. A formed carbon article for phosphoric acid-type fuel cell separator can be produced by this process.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

719

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭62-260709

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和62年(1987)11月13日

C 01 B 31/02  
C 04 B 35/52  
H 01 M 8/02

1 0 1

A-6750-4G  
A-7158-4G  
B-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑱ 発明の名称 炭素成形体及びその製造方法

⑲ 特 願 昭61-105152

⑳ 出 願 昭61(1986)5月7日

㉑ 発 明 者 高 野 茂 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ㉒ 発 明 者 金 城 庸 夫 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ㉓ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 今岡 良夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素成形体及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 熱硬化性樹脂10～30重量%を結合剤とし、黒鉛化物を骨材とする成形体において、前記黒鉛化物はメソカーボン小球体を黒鉛化したものであって粒度が50 $\mu$ m以下である炭素成形体。

(2) 成形体の厚さが0.1～5mmである特許請求の範囲第1項記載の炭素成形体。

(3) メソカーボン小球体を黒鉛化したものであって粒度が50 $\mu$ m以下である黒鉛化物と熱硬化性樹脂を前記熱硬化性樹脂が10～30重量%になるように配合し、混練し、加圧加熱下で成形することを特徴とする炭素成形体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、りん酸型燃料電池セパレーター用炭素成形体及びその製造方法に関するものである。

「従来の技術」

りん酸型燃料電池の構造は、第1図に示す如く電解液3の両側に負電極2と正電極2'を設けて単位セルとし、各単位セルをセパレーター1.1'を介して積層したものである。かかるセパレーターはその両側面に形成される流通溝にそれぞれ供給される燃料ガスと酸化ガスを分離するための境界としての機能と単位セル間の接続導体としての機能を必要とするため、その材料には高いガス不透過性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度及び作動温度における耐りん酸性等の特性を有することが要求される。

従来、この種のセパレーター材料としては、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂と黒鉛粉末を混練し、熱ロール又は熱プレスで成形した後、炭化して製品とする方法がある。この方法により製造されたセパレーター材料は、電気伝導性には優れているもののガス不透過性が十分でなく、又炭化工程が必要のためコスト高になり、更に炭化中に電圧や反りが発生して製造歩留りを悪化するため工業的に不安定であるという欠点があった。これに

## 特開昭62-260709 (2)

対して、炭化工程を経ないで製品とする方法が例えば特開昭59-213610号公報に開示されている。  
「発明が解決しようとする課題点」

前記特開昭59-213610号公報に記載されている炭素成形体は熱硬化性樹脂と黒鉛粉末を混練し、成形した後、炭化することなく硬化させたものであるが前記黒鉛粉末は粉砕等の手段を加えて得たアスペクト比が3以下の微粉末を用いており、工業的規模でかかる黒鉛微粉末を作るのは可成り困難でありコストも高く不利である。

本発明は、前記の課題点に着目してなされたもので、簡単な処理をした骨材を用いて工業的に安定して優れた特性の炭素成形体を提供することを目的とする。

「課題点を解決するための手段」

本発明は、熱硬化性樹脂10～30重量%を結合剤とし、黒鉛化物を骨材とする成形体において、前記黒鉛化物はメソカーボン小球体を黒鉛化したものであって、粒度が50 $\mu$ m以下である炭素成形体及びその製造方法に関するものである。

樹脂の量が10重量%未満では均一な成形体を得られず、成形体内部にボイドが発生してガス不透透率が低下する。また、30重量%を超えると電気伝導性が下る。

本発明の炭素成形体は、メソカーボン小球体を黒鉛化したもので粒度が50 $\mu$ m以下であるものを骨材として用いており、この骨材の各粒子は第1図に見られる如く球形となっているため成形性が良く少量の結合剤で緻密な構造となるので、燃料電池セパレーター用炭素成形体として十分な性能を有しているのである。セパレーターは通常薄板状をなしその厚さは0.1～3mmの範囲で用いられる。

次に製造方法について説明する。

まず、樹脂溶液中に黒鉛化物を添加して良く混合した後、室温で放置して乾燥する。樹脂溶液の使用量は、黒鉛化物に対して硬化後の樹脂含有量が10～30重量%になるようにする。

次に前記混合物をロール又はプレス等を用いて130～200℃程度、50～200kg/cm<sup>2</sup>程度で熱圧成

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明において用いる黒鉛化物は、石油系又は石炭系のピッチを熱処理して得られるメソカーボン小球体をろ過し、必要に応じて洗浄した後2500℃まで昇温加熱して黒鉛化したものである。

黒鉛化物の粒度は50 $\mu$ m以下であることが必要である。黒鉛化物の粒度が50 $\mu$ mを超えると得られる成形体の密度が上らず、ガス不透透性、電気伝導性等の特性が満足すべきものにならない。黒鉛化物の一部が凝集している時は粉砕して粉砕した後、分級して粒度を50 $\mu$ m以下とするが通常は粉砕も分級もしなくてよい。

本発明の成形体はこれらの黒鉛化物が10～30重量%の熱硬化性樹脂によって結合されている。熱硬化性樹脂としては、好ましくはフェノール樹脂であるが、その他のフラン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂等も使用可能である。フェノール樹脂が好ましいのは成形体の特性が優れていること、安価でかつ取扱い易いこと等の理由による。

成形し5～30分程度保持した後室温まで冷却して炭素成形体とする。前記混合物を100℃前後の温度で加熱して予備硬化しこれを粉砕してから前記の成形をしても良く、この場合成形体の品質が向上するので好ましい。又、粉末状樹脂と黒鉛化物を良く混合した後ロール又はプレス等を用いて加圧加熱下で成形することも出来る。

「実施例」

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

不揮発分56%、粘度100CPsのフェノール樹脂(群馬化学工業(株)レジトップPL-2211)と、軟化点100℃のタールピッチを250℃で1時間加熱処理してメソカーボン小球体を作りこれをろ過し2500℃まで昇温加熱して得た粒度50 $\mu$ m以下の黒鉛化物を第1表に示す配合割合で均一に混合した後室温で放置して乾燥した。この混合物を乾燥途中で80℃で1時間加熱して予備硬化した後粉砕した。この粉末を平板状の金型に供給し、熱プレス温度

特開昭62-260709 (3)

160℃、プレス圧200 kg/cm<sup>2</sup>で熱圧成形し、厚さ0.8 mm、幅300 mm、長さ300 mmの薄板にした。この薄板の特性を第2表に示す。なお、この薄板に割れ等は発生しなかった。

実施例2

粉末状フェノール樹脂(聯衆化学特製:レジトップP(G)A-2400)と、実施例1と同じ黒鉛化物を第1表に示す配合割合で均一に混合した後、ロールを用いてロール温度150℃、ロール間速度0.2 m/minでロール成形して厚さ0.8 mmの薄板にした。この薄板の特性を第2表に示す。なお、この薄板に割れ等は発生しなかった。

比較例1

配合割合は第1表に示すようにフェノール樹脂を不足して配合されたものを実施例1と同様に処理して得た薄板の特性を第2表に示す。

比較例2

配合割合は第1表に示すようにフェノール樹脂を過剰に配合されたものを実施例2と同様に処理して得た薄板の特性を第2表に示す。

め特別な平度を加える必要がなく少量の結合剤で積層に結合した薄板とすることができ、燃料電池のセパレーター用炭素成形体としてガス不透透性、電気伝導性、機械的強度及び耐りん酸性の優れたものが得られた。また、本発明の炭素成形体の製造方法は原料黒鉛化物に特別な選別手段を課する必要がなく、亀裂や反りも発生しないので低コストで安定して高品質の炭素成形体が製造できるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図はりん酸型燃料電池の単位セルの構造を示す図である。

第2図は粒子の構造を示す図面代用写真であって、本発明の骨材となるメソカーボン小球体を黒鉛化した黒鉛化物の電子顕微鏡写真(1000倍)である。

- 1, 1' ... セパレーター
- 2 ... 負電極
- 2' ... 正電極
- 3 ... 電解液(りん酸)

第1表

|      |   | フェノール樹脂          |                     | 黒鉛化物 |
|------|---|------------------|---------------------|------|
|      |   | レジトップ<br>PL-2211 | レジトップ<br>P(G)A-2400 |      |
| 実施例1 | 1 | 15               | —                   | 85   |
| “    | 2 | —                | 25                  | 75   |
| 比較例1 | 1 | 5                | —                   | 95   |
| “    | 2 | —                | 30                  | 50   |

数値はすべて重量%、ただしレジトップPL-2211は乾固量%

第2表

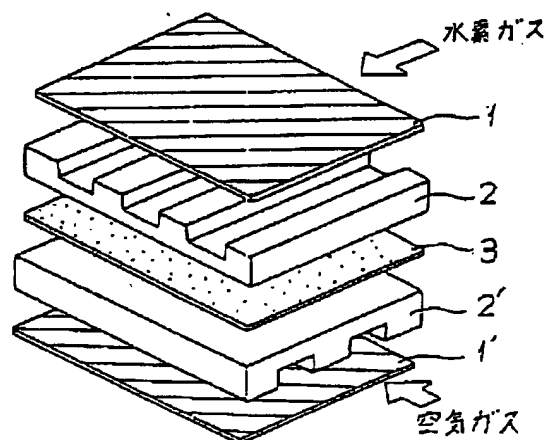
|      | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | ガス透過率<br>(ml/min·cm) | 電気伝導率<br>(μΩ·cm) | 機械的強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 耐りん酸性 |
|------|----------------------------|----------------------|------------------|--------------------------------|-------|
| 実施例1 | 1.80                       | < 10 <sup>-4</sup>   | 3400             | 800                            | ○     |
| “    | 1.78                       | < 10 <sup>-4</sup>   | 3900             | 850                            | ○     |
| 比較例1 | 1.85                       | 3×10 <sup>-4</sup>   | 2500             | 400                            | ○     |
| “    | 1.55                       | < 10 <sup>-4</sup>   | 5500             | 900                            | ○     |

耐りん酸性: 200℃のりん酸中に1000時間浸漬した後の外觀変化を顕微鏡で観察した。(○印は外觀変化がなかったことを示す)

「発明の効果」

以上のべた如く、本発明の炭素成形体は、骨材としてメソカーボン小球体を黒鉛化したものを用いたので黒鉛化物の各粒子が球形になっているた

第1図



19/9

特開昭62-260709 (4)

第 2 図

